

JP 49-34390

A method of manufacturing an electrical switching element in which electrodes 2 and 3 are provided across ammonia compounds of vanadium oxide and electric forming is performed by applying a high voltage between both electrodes 2 and 3.

⑤ Int. Cl.

⑥ 日本分類

⑨ 日本国特許庁

⑩ 特許出願公告

H 01 1 9 / 00  
H 01 c 7 / 04

99(5) F 0  
62 A 221

## 特 許 公 報

昭49-34390

④ 公告 昭和49年(1974)9月13日

発明の数 1

(全4頁)

1

### ④ 電気的スイッチング素子の製法

① 特 願 昭45-86826

② 出 願 昭45(1970)10月2日

③ 発 明 者 衣笠輝一

門真市大字門真1006 松下電器  
産業株式会社内

同 穂積史郎

同所

同 長沢雅浩

同所

同 杉原寛治

同所

⑦ 出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006

⑧ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

### 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例における電気的スイッチング素子の断面図、第2図は同他の実施例における電気的スイッチング素子の断面図、第3図は本発明による電気的スイッチング素子の電圧-電流特性をしめす曲線図である。

### 発明の詳細な説明

本発明は酸化バナジウムのアンモニア化合物を25挟んで電極を設けた電気素子で、印加電圧がある限界値を越える際に高抵抗値状態から低抵抗値状態へ切り換わり、さらに流れる電流がある限界値を下回る際に再びもとの高抵抗値状態へ切り換わる特性を有する電気的スイッチング素子の製法に関する30ものである。

前記のような特性を有するものとして従来から二酸化バナジウムVO<sub>2</sub> 単結晶を含んだ温度敏感抵抗体が知られているが、このものは前記高抵抗値状態における抵抗率が小さく、又スイッチング35速度がミリ秒の単位で遅いという欠点があつた。

本発明は高抵抗値状態の抵抗率が大きくしかも

2

高速で動作する電気的スイッチング素子を極めて容易に製造する方法を提供するものである。

本発明による電気的スイッチング素子は第1図にその構成例をしめすように酸化バナジウムのアンモニア化合物1を挟んで電極2と3が設けられ5リード線4が接合されたもので、電圧-電流特性は第3図にしめすように印加電圧を0から増加していくと高抵抗値状態RH が現われ、印加電圧がある限界値V<sub>th</sub> を越えると低抵抗値状態RL に10切り換わる。さらに印加電圧を増加すると低抵抗状態RL 上を上方へ動作するが、逆に印加電圧を減少して電流のある限界値I<sub>th</sub> を下回るともとの高抵抗値状態RH に切り換わる動作をする。

ここで本発明による電気素子は高抵抗値状態の15抵抗率が大きく、さらにはスイッチング速度がマイクロ秒の単位で非常に速いという特徴をもっている。従つて本発明による電気素子は高インピーダンス回路の開閉が可能で、さらには高周波数でもスイッチング動作をするものである。

前記の電圧-電流特性はVO<sub>2</sub> 結晶の温度相変態点における抵抗率の急激な減少によつて生ずるものであるが、電気素子におけるスイッチング速度は電流通路になるVO<sub>2</sub> 温度が変態点温度を上下に横切る速度に依存し、その速度が大きいほど素子のスイッチング速度が大きいことは明らかで、そのためには小さな電流の印加によつてVO<sub>2</sub> の温度が速やかに上昇し一方放熱が速やかになされて冷却され易いような構造のVO<sub>2</sub> の細い通路を両電極間に形成することが好ましく、さらには電流の細い通路は高抵抗値状態RH の抵抗率を大きくすることにもなる。

本発明の製法の特徴は電気的化成の際に酸化バナジウムのアンモニア化合物を分解して、発生するアンモニアの還元作用でVO<sub>2</sub> の細い通路を電極間に極めて容易に形成せしめるところにある。

本発明の電気的化成は例えば第1図のごとくバナジウム酸化物のアンモニア化合物1を挟んで設

3

けた電極2と3の両電極間に該物1の厚みに依存して通常 $10^4 \sim 2 \times 10^5$  volt/cm 程度の高電圧が短時間印加されて行なわれ前記電圧—電流特性をしめす材料に変化される。なお、印加電圧は正弦波やパルスが任意にえらばれる。

電気的化成前の該物1は $10^8 \Omega\text{-cm}$ 以上の絶縁体であるが、高電圧の印加によつて両電極面積内の局所が絶縁破壊され放電によつて生ずる高温でアンモニア化合物が分解し、発生したアンモニアの還元作用で $\text{VO}_2$ の細い通路が両電極に形成されるものである。

本発明が酸化バナジウムのアンモニア化合物を用いる効果は、電気的化成の際にアンモニアの還元作用をとまなうので、電気的化成が常に定まった条件で確実に進行し得て、電圧—電流特性のパラ15ツキの小さいものを再現性よく製造できることである。さらに前記両電極間の材料の厚みが大であっても電気的化成が容易に行い得て長い電流通路を形成することができ、したがつて高抵抗値状態の抵抗率の大きい電気素子をつくることのできる。20

本発明の適用される酸化バナジウムのアンモニア化合物は、メタバナジン酸アンモニウム $\text{NH}_4\text{VO}_3$ の結晶、該微粉末そして該 $\text{NH}_4\text{VO}_3$ を低温で加熱して分解生成した例えば $(\text{NH}_4)_2\text{V}_2\text{O}_7$ などのアンモニア化合物を含25む五酸化バナジウムなどの微粉末である。さらには該酸化バナジウムのアンモニア化合物と例えばシリカ $\text{SiO}_2$ などの絶縁微粉末との混合物が用いられる。前記結晶の場合には第1図のごとく、結晶1を挟んで両側に電極2と3を設けて電気素子30とされるが、前記微粉末の場合には、一般に用いられる樹脂などの結合剤と混合して、例えば塗料とし、第2図のごとく電極板6上に塗布して皮膜5を形成し、さらに電極7を設けて電気素子がつくられる。

前記微粉末を用いる場合にはその粒子径は任意のものがえらばれるが、均質な前記皮膜を形成せしめるために $20 \mu$ 以下の微粉末が好ましい。また、前記微粉末を用いる場合には本発明の電気素子を熱的に安定させるためにポリイミドなどの耐40熱性樹脂が用いられる。さらに、前記微粉末と結合剤の配合割合は、皮膜5において、分散粒子が相互に接触してつながった状態にあるような粉体量の高割合の配合範囲が用いられる。

4

以下本発明を実施例によつて説明する。

#### 実施例 1

第1図にしめすように面積 $1\text{mm}^2$ 、厚み $20 \mu$ の形状をしたメタバナジン酸アンモニウム結晶板15を挟んで両面に電極としてグラフアイト塗料2と3を塗布して同時にリード線4を接合した。該両電極2と3の間に瞬間 $350\text{V}$ を印加して電気的化成を行い電気素子を作成した。該電気的スイッチング素子は第3図のような電圧—電流特性をしめし、 $V_{th}$ は $80\text{V}$ 、 $R_H$ の抵抗率は約 $1.6 \times 10^8 \Omega$ で、数マイクロ秒のスイッチング速度をもつていた。

#### 実施例 2

メタバナジン酸アンモニウム微粉末9重量部と樹脂濃度20%のポリイミドワニス5重量部をロール混練して粘稠な組成物をつくつた。次に該組成物を第2図に示すようにアルミニウム基板6上に膜厚 $100 \mu$ の皮膜状に塗布した後 $200^\circ\text{C}$ で10分間乾燥焼付けを行い、該基板上に約 $35 \mu$ の皮膜5を形成せしめた。次に該皮膜表面上に直径 $1\text{mm}$ の円形状にグラフアイト塗料7を塗布して、該グラフアイトと前記アルミニウム基板を電極とした素子を作成した。次に該素子の両電極間に瞬間約 $600\text{V}$ を印加して電気化成を行い次いで $100^\circ\text{C}$ の炉に入れて徐々に昇温して約 $400^\circ\text{C}$ にして10分間加熱処理して、該素子の組成物に含まれるアンモニアを分解駆逐し、熱的に安定な電気的スイッチング素子を得た。

該電気的スイッチング素子は第3図のような電圧—電流特性をしめし、 $V_{th}$ は $40\text{V}$ 、 $R_H$ の抵抗率は $2 \times 10^8 \Omega$ で数マイクロ秒のスイッチング速度をもつていた。

#### 実施例 3

メタバナジン酸アンモニウム微粉末を $100^\circ\text{C}$ 35炉に入れ徐々に $400^\circ\text{C}$ まで昇温して一부분解してアンモニア含量約6%の五酸化バナジウムの微粉末をつくつた。

分子量5万のポリスチレン1.5重量部をキシレン5重量部に溶解し、ここへ前記微粉末8.5重量部を添加しよくかきまぜて粘稠な組成物をつくつた。次に該組成物をアルミニウム基板上に膜厚 $100 \mu$ の皮膜状に塗布した後 $160^\circ\text{C}$ で20分間乾燥焼付けを行い該基板上に約 $30 \mu$ の皮膜を形成せしめた。次に該皮膜表面上に直径 $1\text{mm}$ の円

5

形状にチタニウムを真空蒸着して、該蒸着チタニウムと前記アルミニウム基板を電極とした素子を作成した。第2図に示すように、前記組成物皮膜5を挟んで6がアルミニウム基板電極で7が蒸着チタニウム電極である。次に該素子の両電極間に瞬間500Vを印加して電気的化成を行った。該電気的スイッチング素子は第3図のような電圧-電流特性をしめし、 $V_{th}$ は45V、 $R_H$ の抵抗率は約 $1 \times 10^6 \Omega$ で数マイクロ秒のスイッチング速度をもっていた。

#### 実施例 4

メタバナジン酸アンモニウム微粉末4.5重量部と平均粒子径 $1 \mu$ のシリカ粉末4.5重量部を樹脂濃度2.0%のフェノール変性キシレン樹脂ワニスに添加し超音波分散機にかけてよく混合して粘稠な組成物をつくつた。次に該組成物をアルミニウム基板上に膜厚 $50 \mu$ の皮膜状に塗布した後 $160^\circ\text{C}$ で20分間乾燥焼付けを行い該基板上に $15 \mu$ の皮膜を形成せしめた。次に該皮膜表面上に直径

6

1mmの円形状にグラフアイト塗料を塗布して、該グラフアイトと前記アルミニウム基板を電極とした素子を作成した。第2図に示すごとく、前記組成物皮膜5を挟んで6がアルミニウム基板電極で7がグラフアイト電極である。次に該素子の両電極間に瞬間250Vを印加して電気的化成をした。該電気的スイッチング素子は第3図のような電圧-電流特性をしめし、 $V_{th}$ は30V、 $R_H$ の抵抗率は約 $8 \times 10^5 \Omega$ で数マイクロ秒のスイッチング速度をもっていた。

上記実施例から明らかなように本発明の方法によれば高抵抗値状態における抵抗率が大きく又スイッチング速度が非常に速い素子が得られ、その利用価値は極めて大きい。

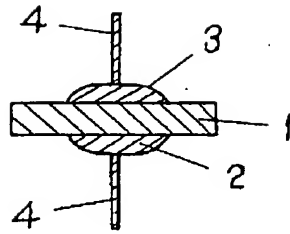
#### ⑦特許請求の範囲

1 酸化バナジウムのアンモニア化合物を挟んで電極を設け、該両電極間に高電圧を印加して電気的に化成することを特徴とする電気的スイッチング素子の製法。

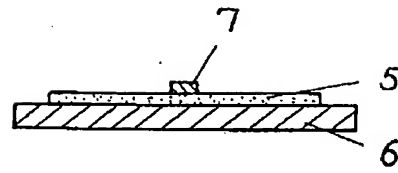
(4)

特公 昭49-34390

第1図



第2図



第3図

